Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Untersuchungen über die Halochromie und Stereoisomerie von 2,6-Diphenyl-penthianon

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelm-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Ella Schauder.

Promotion: 21. Januar 1930.

BRESLAU 1929
Hochschulverlag Breslau
Druck von Karl Vater :: Breslau 5 :: Siebenhufenerstraße Nr. 11/15

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelm-Universität zu Breslau.

Rigorosum: 27. Februar 1929.

Referent: Prof. Dr. Fritz Arndt.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

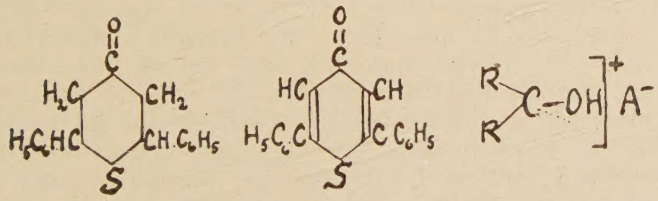
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546319_0097

Die Untersuchungen von Arndt, Nachtwey und Pusch über 2,6-Diphenyl-penthianon I und das durch Dehydrierung desselben erhaltene 2,6-Diphenyl-l-thio-γ-pyron II haben eine Reihe interessanter Fragen aufgeworfen, welche damals nur teilweise beantwortet werden konnten.

Die erste Frage betrifft die Halochromie der hydrierten und dehydrierten Thiopyron-systeme, welche bei den Diphenyl-penthianonen besonders augenfällig zu Tage tritt. Die Halochromie von ungesättigten Ketonen ist seit langem bekannt. Die Darstellung von isolierbaren, farbigen Ketonsalzen ist Pfeiffer[1]) zu verdanken. In neuerer Zeit haben besonders die Arbeiten von Straus[2]) die Konstitution dieser Salze geklärt. Hiernach stellt sich das Problem allgemein wie folgt dar:

Das Carbonyl der Ketone besitzt als solches eine gewisse Anlagerungsfähigkeit. Kürzlich hat Meerwein[3]) betont, daß die Anlagerungsfähigkeit mit der Dipolnatur des Carbonyls zusammenhängt. So vermag der Carbonyl-sauerstoff schon Wasser mittels seines Wasserstoffs locker zu addieren, hierdurch wird nach Ansicht Meerweins die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff gelockert, so daß dort andere Additionen, z. B. von Diazomethan, stattfinden können. Leichter als Wasser wird Säurewasserstoff addiert und zwar ganz allgemein von allen Ketonen, obschon auch hier die Säureadditions-verbindungen meist nicht isolierbar, sondern nur in stark saurem Medium existenzfähig sind. Diesen Säureadditions-verbindungen muß salzartige Konstitution III zugeschrieben werden.



I II III

Der leicht abspaltbare Wasserstoffkern der Säure tritt an den Carbonyl-sauerstoff. Dies würde für das Sauerstoffatom die Koordinationszahl 3 bewirken. Diese letztere bedeutet zwar in den

[1]) P. Pfeiffer, A. 383, 143 (1911); A. 412, 277 (1916).
[2]) F. Straus, A. 458, 257 (1927).
[3]) H. Meerwein, B. 61, 1840 (1928).

Fällen, wo von den drei Koordinationsstellen mindestens zwei durch Bindungsstellen verschiedener Kohlenstoffatome besetzt sind (vgl. Pyryliumsalze), einen stabilen, gesättigten Zustand. Im obigen Falle dagegen wird die „Doppelbindung" zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ebenso und mehr geschwächt wie bei der Wasser-addition, so daß sie fast einer einfachen Bindung gleichkommt. Die obige Formel III ist daher statt einer Oniumformel eine sogenannte Carboniumformel[1]): Zentralatom des Komplexes ist ein koordinativ ungesättigtes Kohlenstoffatom. Bei allen Ketonen besitzen also die salzartigen Additionsprodukte mit Säuren eine Ungesättigtheit, deren Träger das dreizählige Kohlenstoffatom ist. Dieses hat eine selektive Lichtabsorption zur Folge, welche jedoch bei den Produkten der einfachen Ketone im Ultravioletten liegt. Demnach tritt bei den einfachen Säureadditionsprodukten der Ketone keine sichtbare Farbe auf. Zur Erzeugung sichtbarer Halochromie müssen in der Molekel des Ketons noch weitere ungesättigte Stellen vorhanden sein. Als solche wirken vor allem Kohlenstoff-doppelbindungen, die zu der Carbonyl-kohlenstoffbindung konjugiert sind. So geben die α-β-Olefinketone bereits Halochromie-erscheinungen, welche freilich bei rein aliphatischen Vertretern dieser Klasse lediglich gelb sind. Ist der Doppelbindung benachbart noch ein Phenyl vorhanden, so wirkt dieses bathochrom, also die Absorption wird nach längeren Wellen verschoben. (z. B. Benzalaceton). Noch wirksamer sind zwei Doppelbindungen beiderseits der Ketogruppe, z. B. Diolefinketone. Die rein aliphatischen Vertreter dieser Klasse (Phoron) zeigen allerdings nur sattgelbe, bei Anwesenheit von Phenylen (Dibenzalaceton) dagegen tiefrote Halochromie und die halochromen Salze werden beständiger. Auch zeigen die Diolefinketone (Dibenzalaceton) für sich gelbe Eigenfarbe. Bei der Halochromie des Dibenzalacetons wirken also verschiedene Faktoren zusammen. Der eigentliche Träger der Salzbildung ist die Umbildung der Carbonylgruppe gemäß Formel III. Diese ist also als das eigentliche Chromophor zu betrachten. Als wesentlich farbverstärkend wirken die C=C Doppelbindungen mit, welche die Absorption überhaupt erst ins Sichtbare rücken; ein weiterer bathochromer Effekt rührt von den Phenylen her. Es liegt nun die Vorstellung nahe, daß die Bindungslücke der sog. Carboniumgruppe und die Aethylenbindungslücken in eine gewisse Wechselwirkung miteinander treten; im Sinne der Thiele'schen Theorie kann aber kein völliger Ausgleich stattfinden, sondern es bleiben „Partialvalenzen", d. h. Ungesättigtheiten übrig. Aus dem Bindungsausgleich kann man verstehen, daß die Salze der Olefinketone beständiger

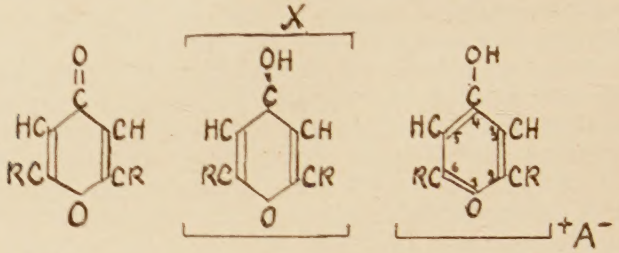
[1]) Der Name „Carbonium"-salze ist eigentlich nicht richtig: Oniumsalze entstehen durch Betätigung einer höheren Koordinationszahl als der Wertigkeit entspricht, die sogenannten Carboniumsalze durch Betätigung einer tieferen.

sind als die von gesättigten Ketonen; aus dem Fehlen eines völligen Ausgleiches der Bindungslücken und aus deren größeren Zahl kann man die Farbvertiefung bei den Olefinketonsalzen erklären.

Einen ganz anderen Grad von Beständigkeit haben die Additionsprodukte, welche die Pyrone, insbesondere 2,6 Dimethyl-γ-pyron, mit Säuren bilden. Diese Produkte haben den Charakter von ziemlich beständigen Salzen, die Pyrone selber den Charakter von Anhydrobasen. Man schreibt nun die Pyrone im allgemeinen nach Formel IV. Dies ist aber die Formel von Diolefinketonen, würde also schon für die Pyrone selber Eigenfarbe, Additionsfähigkeit und Ketonreaktion erwarten lassen, was alles nicht zutrifft. Trotzdem ist P. Pfeiffer[1]) der Ansicht, daß die Salzbildung der Pyrone in derselben Weise stattfindet wie bei acyklischen Ketonen einschließlich der Diolefinketone, nämlich so, daß lediglich eine Addition des Säure-wasserstoffs am Ketosauerstoff der Formel IV stattfindet unter Bildung der gleichen Carboniumgruppe, wie sie unter III formuliert wurde. Diese Pfeiffer'sche Formel V läßt aber die große Beständigkeit dieser Salze nicht verstehen und würde außerdem verlangen, daß die Salze halochrom sind, besonders beim 2,6-Diphenyl-γ-pyron, Formel IV; $R=C_6H_5$. In Wirklichkeit sind die Pyronsalze sämtlich farblos. Man müßte dann schon dem, nach Pfeiffer unveränderten, Ring-sauerstoffatom der Formel IV einen sehr starken hypsochromen Effekt zuschreiben, der ganz unerklärt bliebe. Alle diese Widersprüche verschwinden bei einer anderen Auffassung der Pyronsalze, welche im wesentlichen von Baeyer, Kehrmann und anderen vertreten worden ist. Allerdings haben jene Forscher diese Formel noch im Sinne der alten Oniumtheorie mit „4-wertigem Sauerstoff" geschrieben; nach der heutigen Oniumtheorie ist es Formel VI. Während also im allgemeinen die Funktion einer einsäurigen Base von einem negativen Atom ausgeht, welches den Wasserstoffkern addiert, indem es eine höhere Koordinationszahl betätigt, verteilt sich bei den Pyronen diese Rolle auf die beiden Sauerstoffatome. Der Wasserstoffkern wird von dem 4-ständigen Sauerstoffatom addiert, aber die höhere Koordinationszahl (nämlich 3) wird von dem Ring-sauerstoffatom betätigt; dieses tritt also als Zentralatom des Oniumkomplexes auf. Statt der Carboniumgruppe der acyklischen Ketonsalze entsteht hier der benzoïde, aromatische Ring, welcher im Gegensatz zu jener keinen ungesättigten Charakter mehr hat, indem sich wie beim Benzol die Lückenbindungen alle gegenseitig inaktivieren. Gerade die Möglichkeit zu einem rein benzoïden Ringsystem ist es, welche den Pyronsalzen ihre große Beständigkeit verleiht und das Fehlen jeder Ungesättigtheit und demnach das Fehlen der Halochromie bewirkt. Der Oniumkomplex

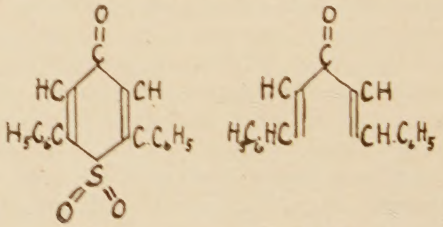
[1]) P. Pfeiffer, Molekülverbindungen, Seite 65, 2. Auflage 1927.

(und der entsprechende Sulfoniumkomplex bei den Thio-γ-pyronen) wirkt also durchaus nicht als Chromophor; im Gegenteil ist das in ihm enthaltene 3-zählige Sauerstoffatom gesättigter, als wenn es nur als Brückensauerstoff vorläge.



IV V VI

Besonders beweisend für diese Auffassungen war die Tatsache, daß das Diphenyl-l-thio-γ-pyron-sulfon VII, in welchem der Ring-schwefel nur noch zwei Bindungsstellen für den Ring zur Verfügung hat, sich tatsächlich wie ein aromatisches Diolefinketon (z. B. Dibenzalaceton VIII) verhält, nämlich intensiv gelb ist und mit konzentrierter Schwefelsäure ungemein intensive Halochromie gibt. Hier ist also die Salzbildung genau so zu formulieren wie beim Dibenzalaceton, gemäß Formel III.



VII VIII

Man sieht also: Je weitgehender sich die Bindungslücken gegenseitig ausgleichen können, desto größer wird die Neigung zur Salzbildung überhaupt (d. h. zur Addition von H^+ am Carbonyl), desto mehr wird also in stark saurem Medium das Gleichgewicht zugunsten des Salzes verschoben; aber desto weniger wird das Salz, soweit es vorliegt, gefärbt sein. Der Einfluß auf die Salzbildung und der auf die Salzfarbe sind also gleichsam gegeneinander geschaltet. Fälle von intensiver Halochromie wie VII und VIII stellen in dieser Hinsicht ein Optimum für den gesamten Farbeffekt in saurem Medium dar. Im Lichte aller dieser Auffassungen war es nun besonders interessant, daß die hydrierten Pyron- und 1-Thiopyron-systeme — also gerade diejenigen Systeme, die nach der hergebrachten Anschauung als gesättigte Ketone erscheinen — beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure mehr oder weniger intensive Halachromie-erscheinungen

geben, welche auf Wasserzusatz verschwinden. Bei den Thiochromanonen (Arndt und Pusch[1])) konnten tieffarbige Salze mit Ueberchlorsäure und Stannichlorwasserstoffsäure isoliert und analysiert werden. Außerdem zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen Ring-sauerstoff oder -schwefel in bezug auf die Farbtiefe. Bei den Chromanonen ist die Halochromie gelb, bei den Thiochromanonen tiefrot. Auch bei den nicht-kondensierten hydrierten Pyron- und Thiopyron-systemen treten in Schwefelsäure diese Farberscheinungen auf; auch hier sind sie in der Sauerstoff-Reihe gelb und in der Thio-Reihe bei Anwesenheit von Phenylen, z. B. im Diphenyl-penthianon (I) und Phenyl-dimethyl-penthianon, intensiv rot, sogar noch stärker als bei den Thiochromanonen und Thioflavanonen. Jedoch konnte in der nicht-kondensierten Reihe farbige Salze nicht isoliert werden.

Nach der eingangs dargelegten Deutung der Halochromieerscheinungen muß also angenommen werden, daß die hydrierten Pyron- und Thiopyron-systeme in ihrer Molekel eine ungesättigte Stelle enthalten, welche etwa die gleiche Rolle spielt wie eine C=C-Doppelbindung. Diese Bindungslücken sind offenbar in den unbesetzten Koordinationsstellen des brückenförmig gebundenen Ring-sauerstoffs bezw. -schwefels zu suchen: Da die benachbarten Ring-kohlenstoffatome hier, im Gegensatz zu den echten Pyron- und Thiopyron-systemen, keine Bindungslücken für einen intraannularen Bindungsausgleich zur Verfügung stellen, so kann das Hetero-ringatom hier nur zwei Bindungsstellen betätigen. Die halochromen Salze sind hier ebenso zu formulieren wie bei den Olefinketonen, d. h. als Carboniumsalze der Ketogruppe; der Halochromeffekt der Carboniumgruppe wird, ebenso wie bei den Olefinketonen durch die C=C-Doppelbindungen, hier durch die Koordinationslücken des Hetero-ringatoms ins Sichtbare gerückt, und gegebenenfalls noch durch Phenyle oder den kondensierten Benzolring verstärkt.

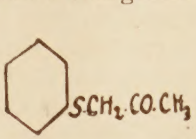
Die halochromen Salze der hydrierten Thiopyrone sind also, im Gegensatz zu der von Arndt und Pusch[1]) ursprünglich diskutierten Auffassung, keine Sulfoniumsalze, sondern Carboniumsalze wie bei den acyklischen Ketonen.

Nach der genannten. Auffassung spielt also für die Halochromie-erscheinungen der Thiochromanone und Penthianone der cyklische Bau keine Rolle, es kommt nur auf das gleichzeitige Vorhandensein eines Keto-Carbonyls und eines sulfidischen Schwefels in der Molekel an. Dagegen wird, für die Neigung zur Salzbildung überhaupt, die Leichtigkeit eine Rolle spielen, mit der sich die Bindungslücken der Carboniumgruppe und des sulfidischen Schwefels ausgleichen können.

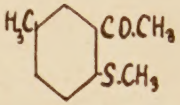
Hiermit steht im besten Einklang, daß auch von einem acyklischen Ketonsulfid, nämlich dem Acetonyl-phenyl-sulfid IX, im

[1]) F. Arndt und J. Pusch, B. 58, 1648 (1925).

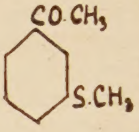
Schrifttum[1]) bereits erwähnt wird, daß es sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarben löst.



IX



X



XI

Ebenso löst sich die von Auwers und Arndt[2]) erhaltene Verbindung, o-Aceto-p-thiokresol-methylaether X, was bisher nicht beobachtet wurde, in konzentrierter Schwefelsäure mit der gleichen Halochromie wie 6-Methyl-thiochromanon, und bildet mit Ueberchlorsäure und Stannichlorwasserstoffsäure isolierbare, schön gefärbte Salze. Die entsprechende meta-Verbindung XI, die neu dargestellt wurde, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls orangerot, aber die Löslichkeit in 70%iger Ueberchlorsäure ist viel geringer und es ist kein Perchlorat zu fassen. Beide Verbindungen bilden (wie alle Ketone) Additionsverbindungen mit Zinntetrachlorid, die hellgelb gefärbt sind; während aber die der meta-Verbindung durch Chlorwasserstoff nicht verändert wird, geht die der ortho-Verbindung damit in das tiefrote Salz, d. h. das Hexachlorostannat, über. In bezug auf Bildungsneigung und Beständigkeit von Salzen verhält sich also der Delisle'sche Stoff (IX) und die meta-Verbindung XI wie die nichtkondensierten phenylierten Penthianone, der Auwers-Arndt'sche Stoff (X) wie die Thiochromanone. Es scheint also, daß der vermutete Bindungsausgleich von Carboniumgruppe und Schwefel unter Mitwirkung einer der inaktiven Doppelbindungen des Benzolringes stattfindet. Bei XI ist das nicht möglich, daher ist seine Neigung zur Salzbildung geringer, aber das Salz, soweit es im Gleichgewicht vorliegt, stärker gefärbt; so kommt in konzentrierter Schwefelsäure etwa die gleiche Lösungsfarbe wie bei X zustande.

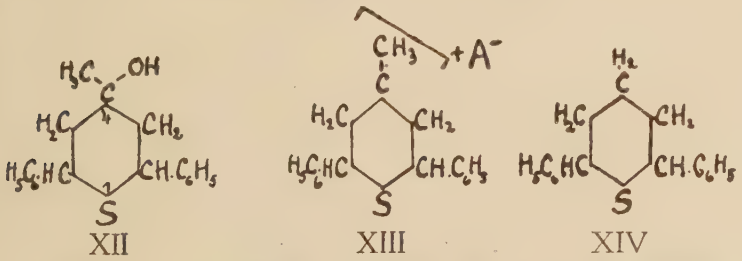
Um diese Auffassungen speziell für die Halochromie der Penthianone zu stützen, mußte die Rolle sowohl der Ketogruppe als auch des Ring-schwefels der Thiochromanone und Penthianone für die Halochromie-erscheinung einzeln untersucht werden. Für den Ring-schwefel ist die Untersuchung bereits von Arndt und Mitarbeitern geliefert worden, indem sie zeigten, daß die Sulfone der Thiochromanone und Penthianone sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos lösen. Werden also die freien Koordinationsstellen des Ring-schwefels durch Oxydation zum Sulfonschwefel beseitigt, so verhält sich das Produkt wie ein gesättigtes Keton. (Man sieht also, daß die Farberscheinungen der Sulfide und Sulfone in der hydrierten Reihe gerade umgekehrt liegen, wie in der dehydrierten). Nunmehr blieb also noch der Einfluß

[1]) A. Delisle, A. 260, 254.

[2]) K. Auwers und F. Arndt, B. 42, 538 (1909).

der Ketogruppe für die Farberscheinungen zu untersuchen: d. h. es war festzustellen, ob und wie weit durch bloße Umwandlung der Ketogruppe ohne Abänderung des Ring-schwefels die Halochromie-erscheinungen modifiziert oder zum Verschwinden gebracht würden.

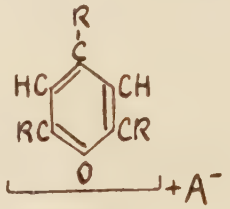
Zu diesem Zwecke wurde 2,6-Diphenyl-penthianon (I) mit Methylmagnesiumhalogenid umgesetzt; es zeigt sich dabei, daß ein großer Ueberschuß von letzterem erforderlich ist. So wurde 2,6-Diphenyl-4-methyl-penthian-ol-4 (XII) erhalten und zwar in verschiedenen stereo-isomeren Formen, von denen weiter unten die Rede sein wird. Dieser Stoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls farbig; aber die Farbe ist viel schwächer als beim Diphenyl-penthianon und von anderer Nüance, nämlich blaustichig-rosenrot. Für die hier auftretende Halochromie bietet sich ebenfalls eine einleuchtende Erklärung. Der Säure-wasserstoff kann mit dem OH des Penthianols als Wasser austreten unter Bildung eines Carboniumsalzes (XIII), sodaß die Halochromie-erscheinug vergleichbar ist mit den Salzen des Triphenylcarbinols. Freilich trägt das Kohlenstoffatom der Carbinolgruppe in XII Kohlenstoffreste von aliphatischem Charakter, die im allgemeinen keine Halochromie der Carbinole bewirken; beim Triphenylcarbinol wirken die drei Phenyle wesentlich mit. Man muß also annehmen, daß in Formel XIII ebenfalls das sulfidische Ring-schwefelatom an der Farbgebung erheblich mitwirkt, sogar noch stärker als die Phenyle des Triphenylcarbinols.



Endlich wurde im Diphenyl-penthianon die Ketogruppe nach Clemmensen zu CH_2 reduziert. Das so erhaltene 2,6-Diphenyl-penthian XIV löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, wodurch bewiesen ist, daß im Einklang mit der Theorie der sulfidische Ring-schwefel als solcher keine Farbe bewirkt. Auch die Löslichkeit des Penthians in Schwefelsäure ist viel geringer als die des Penthianons und Penthianols. Die Schwefelsäure dürfte hier lediglich als Lösungsmittel wirken; die Annahme von Sulfoniumsalzen kommt also in der ganzen hydrierten Reihe nicht in Frage.

Nach der hier gegebenen Darstellung kommen also dem Sulfoniumkomplex keine farbgebenden Eigenschaften zu; im Gegenteil ist es gerade der koordinativ ungesättigte Schwefel,

welcher, wenn auch nicht als Chromophor, so doch als sehr starker Bathochrom wirkt. Dabei ist besonders zu beachten, daß diese Bathochromie-wirkung des Schwefels zwar an sich analog, aber viel stärker ist, als die von entsprechend gebundenem Sauerstoff. Wenn also Sauerstoff bezw. Schwefel einen wesentlichen Einfluß auf die Farbgebung haben, so ist bei den auftretenden Schwefelverbindungen die Farbe immer wesentlich tiefer als bei den isologen Sauerstoff-verbindungen[1]). Im Sinne dieser Auffassungen erscheinen als besonders problematisch diejenigen Pyryliumsalze, die am γ-ständigen Kohlenstoff keinen Sauerstoff tragen, also Salze von der allgemeinen Formel:



(R=H, Alkyl, Aryl)

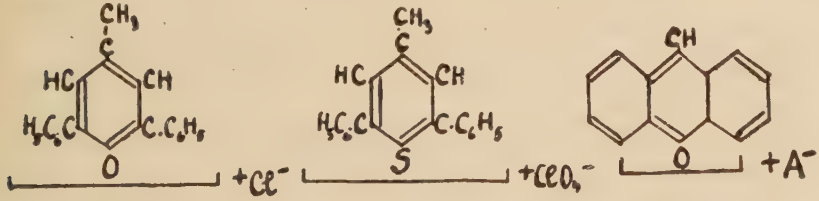
XV

oder Benzoderivate derselben. Man sieht, daß diese Salze sich von Pyronsalzen dadurch unterscheiden, daß sie nicht Salze von Anhydrobasen sind, die in Anhydrobase und Säure zerfallen könnten, sondern sich von Hydroxyl-verbindungen ableiten, den sogen. „Pyranolen", die durch Wasseraustritt mit der Säure das Pyryliumsalz bilden. Diese Pyryliumsalze sind meist gefärbt; die meisten zeigen nur gelbe Farbe, jedoch manche verwickeltere Benzopyryliumsalze eine viel tiefere. So gehören die Anthocyane zu diesem Verbindungstypus. Daß diese Salze gefärbt sind, während die Pyronsalze, die am γ-ständigen Kohlenstoff Sauerstoff tragen, farblos sind, kann man daraus verstehen, daß durch das ausgesprochene negative 4-ständige Sauerstoffatom ein konjugiertes System von abwechselnd „positiven und negativen" Atomen[2]) ermöglicht und dadurch der Bindungsausgleich erleichtert wird, während bei den Pyryliumsalzen ohne 4-ständigem Sauerstoff diese Erleichterung wegfällt und daher noch ein Rest von Carboniumfarbe übrigbleibt. Immerhin liegt auch hier das Hetero-ringatom im wesentlichen in einer Oniumgruppe vor, sodaß ihm auf die Farbe keinen wesentlichen Einfluß zugeschrieben werden kann. Um dies experimentell darzutun, sollte eines der bekannten Pyry-

[1]) Aus dieser durch ein umfangreiches Tatsachenmaterial an Chromanonen und Thiochromanonen usw. sichergestellten Regel kann man z. B. folgern, daß für die Farbe des tiefroten Thioindigos und des gelben Oxindigos die koordinative Ungesättigtheit des Schwefel- bezw. Sauerstoffatoms eine wesentliche Rolle spielt.

[2]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 803 (1929).

liumsalze mit einem Schwefel-isologen von genau gleichem Bau verglichen werden. Von Dilthey[1]) ist durch Einwirken von Acetophenon auf Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisenchlorid das Eisenchlorid-doppelsalz des 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyryliumchlorids dargestellt und daraus das 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyryliumchlorid (Formel XVI) durch Umsetzen mit Wasser erhalten worden. Die Verbindung wurde von mir nach Dilthey's Angaben hergestellt; sie bildet gelbe Nadeln. Das Schwefel-isologe von im übrigen gleichen Bau des Kations ließ sich von meinem Ausgangsstoffe aus gewinnen, indem 2,6-Diphenyl-1-thio-γ-pyron mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt wurde. In ganz analoger Weise ist z. B. von Baeyer[2]) aus 2,6-Dimethylpyron mit Methylmagnesiumjodid das 2,4,6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat dargestellt worden. Auch in meinem Falle erwies sich die Isolierung des Thiopyryliums als Perchlorat vorteilhafter; der Ersatz des anionischen Cl' durch ClO_4' ist natürlich für die Farbe gleichgültig. Das so erhaltene 2,6-Diphenyl-4-methyl-thio-pyrylium-perchlorat (Formel XVII) zeigt genau den gleichen Farbton wie das Dilthey'sche Salz und auch sonst das gleiche Verhalten. Der Ersatz des Ring-sauerstoffs durch Schwefel ist also hier für die Farbe wirkungslos, woraus im Sinne obiger Regel zu folgern ist, daß das Hetero-ringatom als solches hier an der Farbe nicht beteiligt ist.

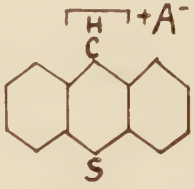


XVI XVII XVIII

Diese Erkenntnis wirft auch neues Licht auf die Farbe der Xanthydrolsalze, die aus Xanthydrol bezw. Thioxanthydrol mit Säuren unter Wasserabspaltung entstehen und in der Thioreihe rot und in der Sauerstoffreihe gelb sind. Diese Salze sind von Werner[3]) als Dibenzo-pyryliumsalze, also als Oxonium- bezw. -Sulfoniumsalze des Hetero-ringatoms (Formel XVIII) formuliert worden unter besonderer Betonung des Gesichtspunktes, daß der Sulfoniumkomplex eine tiefere Farbe bewirke als der Oxoniumkomplex. Nach den obigen Darlegungen bewirken aber beide Komplexe als solche überhaupt keine Farbe; und mein genannter Versuch zeigt, daß Thiopyryliumsalze nicht tiefer gefärbt sind als die Pyryliumsalze. Der Farbunterschied zwischen den Thio-

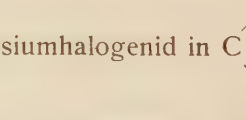
[1]) W. Dilthey, J. pr. Chem. 94, 73 (1916).
[2]) A. Baeyer, J. Piccard, A. 384, 215 (1911).
[3]) A. Werner, B. 34, 3301 (1901).

xanthydrol- und Xanthydrol-salzen spricht gerade gegen die Werner'sche Formel, und läßt vielmehr darauf schließen, daß es sich um Carboniumsalze handelt, entsprechend der Halochromie der Penthianole und der Triphenyl-carbinolsalze, also im Sinne folgender Formel:



XIX

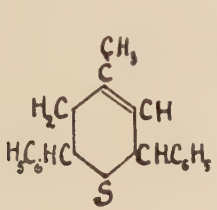
Der zweite Fragenkomplex, der bei den Arbeiten von Arndt und Nachtwey auftauchte, war die bei 2,6-Diphenyl-penthianon I auftretende Isomerie. Der Stoff wurde in zwei Formen vom Schmp. 114° und 87 88° erhalten, deren chemisches Verhalten das gleiche war. Diese Isomerie wurde alsbald als cis-trans-Isomerie gedeutet in dem Sinne, daß in der einen Form die beiden Phenyle in cis-Stellung zur Ringebene, in der anderen in trans-Stellung zur Ringebene stehen. Die Richtigkeit dieser Deutung ging daraus hervor, daß der Unterschied der beiden Formen bei allen Derivaten des 2,6-Diphenyl-penthianons erhalten bleibt, welche noch den hydrierten Ring enthalten, dagegen verschwindet, sobald der Ring dehydriert wird; denn letzteres bedeutet, daß die Phenyle in die Ringebene zu liegen kommen. Dagegen geben diese Tatsachen natürlich keinen Anhalt dafür, welche der beiden hydrierten Reihen die cis-, und welche die trans-Reihe ist. Zur Beantwortung dieser Frage eröffneten die bereits für das Halochromie-Problem angestellten Versuche einen Weg. Wird nämlich das 4-ständige CO des



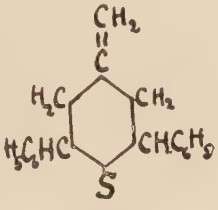
Diphenyl-penthianos mit Methylmagnesiumhalogenid in

verwandelt, so ist noch ein weiteres Ligandenpaar vorhanden, welches seinerseits cis-trans Isomerie bewirken kann. Man sieht nun leicht, daß dasjenige Penthianon, dessen Phenyle in cis-Stellung stehen, zwei Penthianole liefern kann: in dem einen steht das OH, in dem anderen das CH_3 auf derselben Seite wie die beiden Phenyle. Die trans-Form des Penthianons dagegen kann nur ein Penthianol liefern. Zwar können auch hier verschiedene Konfigurationen auftreten, aber diese stehen zueinander im Verhältnis von Bild und Spiegelbild; sie bedeuten also die optisch aktiven Formen, die natürlich bei synthetischen Dar-

stellungen nicht auftreten. Es können also im ganzen drei verschiedene Penthianole auftreten, zwei aus der cis-Form, eines aus der trans-Form des Penthianons. Wird nun aus diesen Penthianolen Wasser abgespalten unter Bildung einer Doppelbindung, so kann diese entweder in den Ring (Formel XX), oder außerhalb zu liegen kommen, (Formel XXI).



XX



XXI

In beiden Fällen wird das, durch Umwandlung der ursprünglichen Ketogruppe neu hereingebrachte Stereoisomerie-Element zum Verschwinden gebracht, denn das Methyl in Formel XX liegt in der Ringebene, und das Methylen in Formel XXI verhält sich ebenso wie das ursprüngliche Carbonyl-sauerstoffatom. Demnach muß — unabhängig davon, ob die Lage der Doppelbindung entschieden werden kann oder nicht — aus den zwei Penthianolen, die aus der cis-Form des Penthianons entstehen, das gleiche Wasserabspaltungs-produkt sich bilden; aus demjenigen Penthianol, das aus der trans-Form entstanden ist, ein Wasserabspaltungs-produkt, das von dem ersteren verschieden ist. Es wurde nun aus dem hochschmelzenden Penthianon ein Gemisch von zwei Penthianolen erhalten, welche durch umständliche Kristallisationsarbeit zwar nicht quantitativ getrennt, aber doch beide in konstant schmelzendem Zustande isoliert werden konnten. Diese beiden Penthianole gaben mit Phosphorpentoxyd in 50% Ausbeute das gleiche Wasserabspaltungs-produkt. (Wie im Versuchsteil zu zeigen, liegt wahrscheinlich die Doppelbindung im Ringe). Aus der niedrig-schmelzenden Form des Penthianons wurde bei gleicher Umsetzung mit Methyl-magnesiumhalogenid ein öliges Produkt erhalten, aus dem auf keine Weise Kristalle zu gewinnen waren. Ueber die Einheitlichkeit dieses Produktes läßt sich also zunächst nichts aussagen. Bei Behandlung mit Phosphorpentoxyd wie oben wurde aber daraus in gleicher Ausbeute ein kristallisiertes, wohl definiertes und sofort einheitliches Produkt erhalten, welches von dem oben erhaltenen Wasserabspaltungs-produkt verschieden ist.

Die Gesamtheit dieser Tatsachen läßt also keinen Zweifel, daß das niedrig-schmelzende Penthianon die trans-Form, das hoch-schmelzende die cis-Form ist. Das Ergebnis über-

raschte zunächst, weil im allgemeinen die trans-Form höher zu schmelzen pflegt, als die cis-Form. Ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Ergebnisse läßt sich darauf nicht begründen: Werden nämlich die beiden Penthianone nach Clemmensen in Penthiane verwandelt — was auf die Stellung der Phenyle keinen Einfluß haben kann, — so schmilzt das aus dem hoch-schmelzenden Penthianon erhaltene Penthian nunmehr niedriger als das aus dem niedrig-schmelzenden Penthianon erhaltene. Die Beziehung zwischen Schmelzpunkt und cis-trans-Stellung kehrt sich hier also um; man sieht also, daß die Schmelzpunkte keinen Schluß auf die cis- oder trans-Form zulassen.

Experimenteller Teil.

2,6-Diphenyl-4-methyl-penthian-ol-4. (Formel XII).

1) Formen
aus dem 2,6-Diphenyl-penthianon vom Schmp. 113-114°.

Aus 8,5 g (6 Mol) Methyljodid (oder 5,7 g (6 Mol) Methylbromid) und 1,4 g (6 Mol) Magnesium wurde in üblicher Weise eine absolut aetherische Lösung von Methyl-magnesiumjodid (-bromid) bereitet, abgekühlt und tropfenweise zu einer eisgekühlten Lösung von 2,7 g (1 Mol) 2,6 Diphenyl-penthianon in 100 ccm absolutem Aether zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis und dann unter Kühlung allmählich mit einer Mischung von 15 ccm Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, mit Aether aufgenommen, die aetherische Schicht von der wässrigen getrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers blieb ein schwach gelbliches Oel, das auf Zusatz von Ligroïn (80 bis 100°) sofort kristallin wurde. Das Kristallisationsprodukt war ein Gemisch der beiden stereo-isomeren Formen des 2,6-Diphenyl-4-methyl-penthian-ol-4. Die beiden Stoffe wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroïn getrennt. Nach 5 bis 7-maligem Umkristallisieren wurde die eine Form vollkommen rein mit Schmp. 173° erhalten. Es waren ganz feine, äußerst leichte, farblose Nädelchen. Aus der Mutterlauge der e r s t e n Kristallfraktion (die ihrerseits noch ein Gemisch darstellt) kristallisierte die andere Form als derbe, farblose Kristalle vom Schmp. 90 bis 91°. Aus den Mutterlaugen der ü b r i g e n Fraktionen erhielt man gleichfalls die derbe Form, die aber stets mit der höherschmelzenden Form verunreinigt war. Man erhielt Kristallisationen mit wechselnden Schmelzpunkten zwischen 85 bis 98°. Die derbe Form daraus rein zu gewinnen, war nicht möglich. Das lag vor allem an den ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Formen: Beide Formen sind sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Essigsäure, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorbenzol, Nitrobenzol, Cyklohexanol; nur in Benzol, Xylol, Toluol schwer löslich und daraus auch umkristallisierbar. Konzentrierte Schwefelsäure löst beide Formen mit blaustichig-rosaroter Farbe. Die Rohausbeute betrug 90% der Theorie: 2,7 g ergaben 2,6 g Rohprodukt.

0,1136 g Sbst. vom Schmp. 173°:
0,3169 g CO_2, 0,0746 g H_2O, 0,0953 g $BaSO_4$

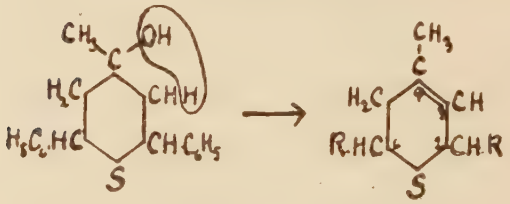
0,1178 g Sbst. vom Schmp. 90-91°:
0,3296 g CO_2, 0,0771 g H_2O, 0,0974 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{20}OS$	ber. C 76,0	H 7,1	S 11,3
Subst. v. Schmp. 173°	gef. 76,1	7,4	11,5
Subst. v. Schmp. 90-91°	gef. 76,3	7,3	11,4

2) Form aus dem 2,6-Diphenyl-penthianon vom Schmp. 87-88°.

Die Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid (-bromid) erfolgte wie unter 1) angegeben. Man erhielt ein schwach gelbliches Oel, das sich auf keine Weise zur Kristallisation bringen ließ. Es löste sich leicht in Ligroïn, Methyl- Aethyl- und Butylalkohol, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton.

2,6-Diphenyl-4-methyl-penthi-en-3,4.



1) 0,5 g 2,6-Diphenyl-4-methyl-penthian-ol-4 vom Schmp. 173° wurde in einem Rundkölbchen in der gerade nötigen Menge Ligroïn gelöst (Ueberschuß zu vermeiden) und mit 2 bis 3 g Phosphorpentoxyd versetzt. Diese Mischung wurde 4 Stunden am Rückfluß im Wasserbade und darauf $^1/_2$ Stunde im Babotrichter mit einer kleinen Flamme erhitzt. Dann dekantierte man das Ligroïn vom Phosphorpentoxyd und destillierte es im Vakuum ab. Es blieb ein hellgelbes Oel, das mit Petrolaether (30 bis 45°) verrieben, sofort kristallin wurde. Rohprodukt Schmp. 78 bis 80°. Aus Methylalkohol zweimal umkristallisiert, farblose, wohlausgebildete Nadeln, die sich rosettenartig zusammenlagern; Schmp. des reinen Präparates 82 bis 84°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2) 5 g 2,6-Diphenyl-4-methyl-penthian-ol-4 vom Schmp. 90 bis 91° wurde in Ligroïn (in kleinem Ueberschuß) gelöst,

mit 10 g Phosphorpentoxyd versetzt und 2 Stunden am Rückfluß im Wasserbade erhitzt und darauf 1 Stunde im Babotrichter mit kleiner Flamme. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 1) beschrieben. Man konnte hier das erhaltene Oel auch mit Methylalkohol zur Kristallisation bringen. Schmp. des reinen Produktes 82 bis 84°, ebenfalls feine zu Rosetten angeordnete Nadeln. Rohausbeute 2,5 g = 53% der Theorie. Mischschmelzpunkt der beiden unter 1) und 2) erhaltenen Stoffe 82 bis 84°.

0,1489 g Sbst. vom Schmp. 82-84°

	0,4430 g CO_2,		0,0908 g H_2O,		0,1338 g $BaSO_4$	
$C_{18}H_{18}S$	ber. C	81,1	H	6,8	S	12,1
	gef.	81,1		6,8		12,3

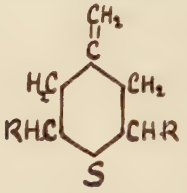
Der Stoff ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Eisessig, Essigester, Ligroïn, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol; schwer in Petrolaether, Alkohol, Methanol, daraus umkristallisierbar. Er färbt sich in konzentrierter Schwefelsäure rot.

3) Das aus dem 2,6-Diphenyl-penthianon vom Schmp. 87 bis 88° durch Umsetzung mit Methyl-magnesiumhalogenid erhaltene Oel wurde mit Ligroïn (60 bis 80°) und reichlich Phosphorpentoxyd versetzt (auf 5,4 g 2,6-Diphenyl-penthianon 87 bis 88° ungefähr 15 bis 18 g Phosphorpentoxyd). Das Gemisch wurde 4 Stunden am Rückfluß im Wasserbade und $^1/_2$ Stunde im Babotrichter mit ganz kleiner Flamme erhitzt. Man dekantierte das Ligroïn vom Phosphorpentoxyd und destillierte es im Vakuum ab. Es blieb ein hellgelbes Oel. Das Phosphorpentoxyd-Gemisch wurde noch 2 bis 3 mal mit Ligroïn am Rückfluß ausgekocht, das Ligroïn verdampft und das Oel der einzelnen Auszüge gesammelt. Das Oel wurde vorsichtig mit wenig Aceton versetzt, bis es sich klar löste. Die Lösung wurde scharf mit Eis-Kochsalz gekühlt. Nach starkem Reiben begann die Ausscheidung farbloser Kristalle. Man saugte schnell ab. Rohprodukt Schmp. 72 bis 74°. Aus Methylalkohol gut umkristallisierbar. Das reine Produkt hat den Schmp. 74 bis 75°, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht ändert. (Das Oel der einzelnen Auszüge getrennt zur Kristallisation gebracht, ergab immer den gleichen Stoff vom Schmp. 74 bis 75°, woraus man wohl auf ein einheitliches Produkt schließen kann). Die Kristalle färben sich in konzentrierter Schwefelsäure rot. Aus 5,4 g 2,6 Diphenyl-penthianon vom Schmp. 87 bis 88° 2,6 g Rohprodukt = 49% der Theorie.

0,1517 g Sbst.:

	0,4520 g CO_2,		0,0921 g H_2O,		0,1372 g $BaSO_4$	
$C_{18}H_{18}S$	ber. C	81,1	H	6,8	S	12,1
	gef.	81,3		6,8		12,4

2,6-Diphenyl-4-methylen-penthian.?



Von Klages[1]) wurde bei Behandlung von Acetophenon mit viel Magnesiumjodid, Wegdampfen des Aethers und längeres Erhitzen des Reaktionsproduktes die Anlagerung von H und CH_3 und die Abspaltung von H_2O unter Bildung der Methylenverbindung in einer Operation durchgeführt.

Anwendung dieser Methode auf das 2,6 Diphenyl-penthianon vom Schmp. 113/114° führte bei einem Versuche zu einem einheitlichen Stof von konstantem Schmp. 157°, der also von den beiden Penthianolen und dem daraus mit Phosphorpentoxyd erhaltenen Wasserabspaltungs-produkt verschieden ist. Wahrscheinlich entspricht dieser Stoff der obigen Formel, woraus dann für die vorher beschriebenen Wasserabspaltungs-produkte eine im Ringe liegende Doppelbindung zu folgern ist. Diese Annahme stützt sich darauf, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ein Produkt erhalten wurde, welches nach Eigenschaften und Schmelzpunkt das von Arndt und Nachtwey[2]) beschriebene Penthianonsulfon der cis-Reihe in noch nicht ganz reinem Zustande darstellte. Ein exakter Nachweis scheiterte daran, daß es nicht gelang, die Bildung des Stoffes vom Schmp. 157° zu reproduzieren.

2,6-Diphenyl-penthian (Formel XVI).

1) Cis-Form:

Reduktion des 2,6-Diphenyl-phenthianons vom Schmp. 113/114°.

Die Reduktion erfolgte nach Clemmensen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure:

Man ließ 75 bis 100 g fein granuliertes Zink ungefähr eine Stunde lang unter 5-proz. Quecksilber-2-chlorid-lösung stehen, wobei man ab und zu schüttelte. Dann wurde die Lösung abgegossen und das amalgamierte Zink mit destilliertem Wasser gewaschen. Zu diesem so vorbereiteten Zink, das sich in einem Rundkolben befand, gab man 15 g 2,6-Diphenyl-penthianon vom Schmp. 113/114° und soviel von einer Mischung roher Salzsäure und dem halben Volumen Wasser (2 : 1), daß das Penthianon

[1]) A. Klages, B 35, 2640 (1902).

[2]) F. Arndt, P. Nachtwey, J. Pusch, B 58, 1638 (1925).

nach dem Schmelzen noch mit dem Zink in Berührung blieb. Unter Rückflußkühlung wurde zum Kochen erhitzt. Die Dauer der Einwirkung betrug etwa 30 Stunden (3 bis 4 Tage). Alle 4 bis 5 Stunden wurde die Salzsäure erneuert. Ungefähr 40 bis 50 % der Menge des Penthianons wurde in dieser Zeit reduziert. Nach dem Erkalten wurde die salzsäure-haltige Zinkchlorid-lösung und das Zink ausgeaethert, der Aether gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein gelbliches Oel, das auf Zusatz von Alkohol kristallin wurde. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig entfernte man den beigemengten Ausgangsstoff. Die völlige Reinigung ist daran zu erkennen, daß das reine 2,6 Diphenyl-penthian mit Schwefelsäure keine Halochromie gibt. Schmp. des reinen, farblosen Penthians 98°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Aether; schwer in Ligroïn (60 bis 80°), Alkohol und Eisessig.

0,1325 g Sbst.

	0,3885 g	CO_2,		0,0840 g	H_2O,		0,1241 g	$BaSO_4$
$C_{17}H_{18}S$	ber.	C	80,3	H	7,1	S		12,6
	gef.		80,0		7,1			12,8

2) Trans-Form:

Reduktion des 2,6-Diphenyl-penthianons vom Schmp. 87, 88°.

Die Darstellung war die gleiche wie unter 1) beschrieben. Die erhaltene trans-Form des Penthians zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und das gleiche Verhalten in konzentrierter Schwefelsäure. Aus Ligroïn umkristallisiert, Schmp. 142°.

0,1103 g Sbst.

	0,3235 g	CO_2,		0,0683 g	H_2O,		0,1026 g	$BaSO_4$
$C_{17}H_{18}S$	ber.	C	80,3	H	7,1	S		12,6
	gef.		80,0		6,9			12,8

2,6-Diphenyl-4-methyl-thio-pyrylium-perchlorat[1]) (Formel XVII).

2 g (1 Mol) 2,6 Diphenyl-1-thio-γ-pyron wurden in 30 g Anisol gelöst, die Lösung stark mit Eis-Kochsalz gekühlt und dann sofort eine eisgekühlte Lösung von Methyl-magnesiumjodid (aus 8,5 g Methyljodid und 1,5 g Magnesium, entsprechend 6 Mol) in absolutem Aether innerhalb einer Minute zugegeben. Es

[1]) A. v. Baeyer, Piccard, A. 384, 215 (1911).

bildete sich ein gelbes Anlagerungsprodukt, das sich an der Luft blutrot färbte. Das Reaktionsprodukt wurde in einer weiteren Minute in etwa den gleichen Raumteil 20-proz. auf minus 10° gekühlte Ueberchlorsäure gegeben. Nach einigem Stehen, schneller beim Anreiben, schied sich eine hellgelbe Kristallmasse aus, welche schnell abfiltriert, mit ganz verdünnter Ueberchlorssäure und Aether nachgewaschen und auf reinem Ton getrocknet wurde. Schmp. 200 bis 205°; der Stoff schmilzt unter Zersetzung zu einer grünen Lösung. Das Perchlorat zersetzt sich bei längerem Stehen, schnell beim Erhitzen der alkoholischen Lösung. In Chloroform ist es sehr schwer löslich, daraus nur schwer umkristallisierbar; derbe, gelbe Kristalle. Analyse des frisch dargestellten und auf Ton getrockneten Perchlorates:[1])

0,2266 g Sbst.		0,0848 g	$KClO_4$
$C_{18}H_{15}S \cdot ClO_4$	ber.	ClO_4'	27,4
	gef.	„	26,9

Auf diese Weise wurde zum ersten Male ein 1-Thio-pyryliumsalz dargestellt. Ein Vergleich mit einem schwefelfreien Pyryliumsalz, (etwa dem nach Dilthey[2]) dargestellten 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyryliumchlorid) zeigte, daß durch Eintritt des Schwefels in den Ring an Stelle des Sauerstoffs die Farbe des Salzes sich nicht ändert. Beide Balze sind gelb gefärbt.

Perchlorat des o-Aceto-p-thiokresol-methyläthers.

(Darstellung des o-Aceto-p-thiokresol-methyläthers nach Auwers und Arndt, B. 42,537 (1909) ,

o-Aceto-p-thiokresol-methyläther wurde mit 70%iger Ueberchlorsäure rasch erwärmt bis alles mit orangeroter Farbe klar gelöst war. Es wurde sofort abgekühlt, um Zersetzungen zu vermeiden. Das Perchorat schied sich in orangefarbenen Kristallen ab.

0,1970 g Substanz:		0,0975 g	$KCl\ 0_4$
$C_{10}H_{13}O_5SCl$:	ber.	$HClO_4$	35,8
	gef.	$HClO_4$	35,9

Durch Behandeln des Perchlorates mit Wasser trat sofortige Entfärbung und Zerlegung in o-Aceto-p-thiokresol-methyläther ein, der durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsstoff als identisch nachgewiesen wurde.

Stannichlorid-Addukt des o-Aceto-p-thiokresol-methyläthers fiel als hellgelber Niederschlag bei Behandeln der benzolischen Lösung des Stoffes mit Stannichlorid. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas ging der hellgelbe Niederschlag in einen tiefroten über.

---

[1]) F. Arndt, und P. Nachtwey, B. 59, 446 (1926).
[2]) W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. 94, 73 (1916).

m-Aceto-thiophenol-methyläther (Formel XI).

m-Amino-acetophenon wurde aus m-Nitro-acetophenon (frei von o- und p-Produkt!) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung dargestellt.[1])

4 g m-Amino-acetophenon wurden in 40cm³ 2 n-Salzsäure gelöst und mit 2,1 g Natriumnitrit diazotiert. Zur Herabsetzung der Acidität wurde die Diazoniumsalzlösung mit einer wässrigen Lösung von 4 g Natriumacetat versetzt und darauf sofort in der Eiskälte portionsweise mit einer wässrigen Lösung von Aethylxanthogensaurem Kalium. Es fiel sofort ein gelb- bis orangegelber Niederschlag aus, das Diazoniumxanthogenat. Es ist sehr explosiv beim Erwärmen oder Reiben! Deshalb wurde das Reaktionsgemisch zur Abspaltung des Stickstoffes nur sehr vorsichtig und in 3 Portionen im Wasserbad auf höchstens 30° erwärmt. Nach der Zersetzung wurde das gebildete braune Oel mit Aether aufgenommen, der Aetherauszug zur Entfernung entstandenen Phenols mit 2 n-Natronlauge, dann mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach längerem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Aether verdampft. Das zurückbleibende, braune Oel, das Aethylxanthogensaure m-Aceto-phenyl, wurde in abs. Alkohol gelöst und nach Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Aetzkali am Rückfluß gekocht bis eine Probe der Lösung beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr gab. Darauf wurde die alkoholische Lösung bis auf ca. 50cm³ eingeengt, mit reichlich Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure versetzt. Es schied sich ein braunes Oel ab, das m-Aceto-thiophenol. Dieses wurde isoliert und in 2 n-Natronlauge gelöst, mit Dimethylsulfat geschüttelt und der Ueberschuß an Dimethylsulfat durch Ammoniakzusatz vernichtet. Das ausgeschiedene Oel wurde durch Ausäthern isoliert, getrocknet und im Vakuum destilliert. $Kp_{11\ mm}$ 136°—138°. Das Destillat, m-Aceto-thiophenol-methyläther, ist ein hellgelbes Oel, das im Eis-Kochsalzgemisch nicht erstarrt. Es ist in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv kirschroter Farbe löslich ebenso in Ueberchlorsäure, bildet jedoch weder mit Ueberchlorsäure noch mit Stannichlorwasserstoffsäure faßbare Salze. Mit Stannichlorid bildet es ein hellgelb gefärbtes Addukt, das seine Farbe auch nach längerem Einleiten von Salzsäuregas nicht ändert.

0,1391 g Substanz:

	0,3200 g	CO_2	0,0844 g	H_2O	0,2095 g	$BaSO_4$
$C_9H_{10}OS$:	ber.	C 62,3		H 6,5	S 20,8	
	gef.	C 62,7		H 5,4	S 20,7	

[1]) C. Engler B. 11, 932 (1878).

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Breslau auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. F. Arndt ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Arndt für die wertvollen Anregungen bei der Ausführung der Arbeit sowie für die vielseitige Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Ella Schauder, Tochter des Justiz-Obersekretärs Viktor Schauder und seiner Ehefrau Karola, geb. Schiermaier, wurde am 8. 3. 98 in Berlin geboren. Meine Schulausbildung erhielt ich in Breslau von Ostern 1905 bis 1915 auf einer neunstufigen städt. Mädchenschule und einem Lyzeum. Darauf trat ich in das städt. Oberlyzeum der Cecilienschule über und bestand Ostern 1919 die Reifeprüfung und Ostern 1920 die Lehramtsprüfung.

Zunächst studierte ich an der hiesigen Universität, Mathematik und Naturwissenschaften. Herbst 1922 unterzog ich mich einer Prüfung an der Bender-Oberrealschule Breslau, wodurch ich die Reife dieser Anstalt erhielt. Vom Sommer-Semester 1923 ab wandte ich mich insbesondere dem Studium der Chemie zu, bestand im Mai 1924 das erste und im Mai 1925 das zweite Verbandsexamen.

Während meiner Studienzeit war ich mit Vertretungen im städt. Schuldienst beauftragt und arbeitete praktisch im chemischen Laboratorium des Metallhüttenwerkes von Schäfer und Schael, Breslau-Gräbschen.

Ich nahm teil an Vorlesungen, Uebungen und Seminaren in Chemie, Physikalischer Chemie, Physik, Geologie, Mineralogie und Mathematik bei den Herren Professoren:

Arndt, Biltz, Cloos, Herz, Kneser, Koenigs, Lummer†, Jul. Meyer, Milch†, Neumann, Schaefer, Schur, Soergel und Waetzmann.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.